



#4

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 4月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-121313

出 願 人

Applicant(s):

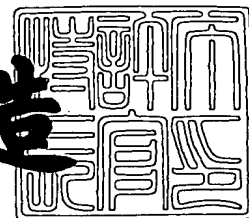
日東電工株式会社

RECEIVED  
OCT 18 2001  
TC 1700

2001年 9月 7日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3082832

【書類名】 特許願

【整理番号】 P12-685

【提出日】 平成13年 4月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A61F 13/00

【発明の名称】 皮膚貼付用粘着シート

【請求項の数】 7

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社  
内

    【氏名】 岡田 勝博

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社  
内

    【氏名】 村上 佳秀

【特許出願人】

    【識別番号】 000003964

    【氏名又は名称】 日東電工株式会社

    【代表者】 竹本 正道

    【電話番号】 0726-22-2981

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 010294

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 皮膚貼付用粘着シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材シートの片面に粘着剤層を設けてなる皮膚貼付用粘着シートであって、該粘着剤層は（メタ）アクリル酸アルキルエステル 40～80 重量％、アルコキシ基含有エチレン性不飽和単量体 10～60 重量％、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体 1～10 重量％を含む単量体混合物を共重合してなるアクリル系共重合体 100 重量部に対して、室温でペースト状もしくは液状のカルボン酸エステル 20～120 重量部を含有すると共に、上記アクリル系共重合体のゲル分率が 20～60 重量％であることを特徴とする皮膚貼付用粘着シート。

【請求項 2】 粘着剤層が、化学的架橋処理を施されている請求項 1 記載の皮膚貼付用粘着シート。

【請求項 3】 化学的架橋処理が、有機過酸化物、イソシアネート化合物、エポキシ系化合物、金属キレート化合物の何れか一つの有機化合物で架橋されている請求項 2 記載の皮膚貼付用粘着シート。

【請求項 4】 カルボン酸エステルが、炭素数 8～10 の飽和脂肪酸のグリセリンエステルである請求項 1 記載の皮膚貼付用粘着シート。

【請求項 5】 飽和脂肪酸がカプリル酸、カプリン酸、2-エチルヘキサン酸の何れか一つである請求項 4 記載の皮膚貼付用粘着シート。

【請求項 6】 カルボン酸エステルが、カプリル酸トリグリセリル、カプリン酸トリグリセリル、2-エチルヘキサン酸トリグリセリルから選ばれる一つである請求項 1 記載の皮膚貼付用粘着シート。

【請求項 7】 請求項 1 記載の皮膚貼付用粘着シートに電離性放射線を照射してゲル分率を増大させ、照射後の前記粘着剤層中のアクリル系共重合体のゲル分率を 30～80 重量％の範囲に調整したことを特徴とする皮膚貼付用粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は医療衛生分野で外用用途に使用される皮膚貼付用粘着シートに関するものであり、詳しくは救急絆創膏や大型絆創膏、粘着包帯、ドレッシング材などに好適に使用できるものである。

【0002】

【従来の技術】

皮膚面に貼付して使用することを目的とする粘着シートは通常、基材シートの片面に粘着剤層を設けてなるものであり、該粘着剤層を介して適用すべき皮膚面に貼着使用される。

【0003】

このような皮膚面貼付用粘着シートにおける粘着剤層は、一般に皮膚面に対して確実に接着する必要があるので、ある程度皮膚接着力を高めにする必要があるが、剥離時に皮膚刺激が発現する可能性があり、また、長時間にわたる貼付では皮膚に痒みを生じたり、場合によっては各種皮膚炎を起こすこともある。

【0004】

また、一般に皮膚の表面形状は不規則かつ複雑であるので、該粘着剤層は適用する皮膚面に完全に接着（密着）しがたく、粘着剤層を柔らかくすることによって、密着性を向上させる必要がある。しかしながら、粘着剤層を柔らかくすると、粘着剤層の内部凝集力が低下するので、粘着シートを皮膚面から剥離除去するときに皮膚面に粘着剤が残留する、所謂糊残り現象を生じる場合があり、皮膚刺激発現の原因となる。このように、皮膚面に貼付するための粘着シートでは、粘着剤層の内部凝集力と皮膚接着力との微妙なバランスが要求されるのである。

【0005】

一方、粘着剤層の内部凝集力と皮膚接着力とのバランスをとるために電離性放射線を利用する方法が、特開平 1 1 - 2 2 6 1 0 9 号公報に提案されている。つまり、電離性放射線を照射して粘着剤層のゲル分率を特定値以上に高めることによって、内部凝集力を高めるのである。

【0006】

しかしながら、特開平 1 1 - 2 2 6 1 0 9 号公報に記載の粘着剤は、実質的に

ゲル分（溶剤不溶分）がない粘着剤層に電離性放射線を照射することによって架橋処理を施し、ゲル分率を35重量%以上に調整して内部凝集力を向上させるものであって、皮膚接着力に起因する皮膚刺激性、特に長時間貼付に対する考慮が不十分である。

## 【0007】

また、特開平6-319793号公報には、室温で液状ないしはペースト状の成分をアクリル系粘着剤に含有させて皮膚刺激対策を講じた粘着剤が提案されている。しかしながら、電離性放射線による架橋処理ではポリマー分子同士を直接結合させるので、液状成分やペースト成分を含有する粘着剤層を架橋した場合に、粘着剤層中にこれらの成分を保持しにくくなり、粘着剤層からこれらの成分が滲出する可能性がある。その結果、皮膚刺激性の低減効果を十分に発揮できなかったり、貼付した皮膚面を汚染するといった問題を生じる恐れがある。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の単量体組成から得られる共重合体と、特定のカルボン酸エステルを含有する粘着剤層を単に電離性放射線で架橋するのではなく、予め化学的架橋処理を施しておくことによって、粘着剤層中にカルボン酸エステルを確実に保持でき、しかも、その後に電離性放射線によって架橋処理を施しても保持するカルボン酸エステルの滲出を防げることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は基材シートの片面に粘着剤層を設けてなる皮膚貼付用粘着シートであって、該粘着剤層は（メタ）アクリル酸アルキルエステル40～80重量%、アルコキシ基含有エチレン性不飽和単量体10～60重量%、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体1～10重量%を含む単量体混合物を共重合してなるアクリル系共重合体100重量部に対して、室温でペースト状もしくは液状のカルボン酸エステル20～120重量部を含有すると共に、上記アクリル系共重合体のゲル分率が20～60重量%であることを特徴とする皮膚貼付用粘着シ

ートを提供するものである。

#### 【0010】

さらに、本発明は上記皮膚貼付用粘着シートに電離性放射線を照射してゲル分率を増大させ、照射後の前記接着剤層中のアクリル系共重合体のゲル分率を30～80重量%の範囲に調整したことを特徴とする皮膚貼付用粘着シートを提供するものである。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の皮膚貼付用粘着シートは、基材シートの片面に粘着剤層を設けてなるものであって、各種加工を施すことによって、救急絆創膏や大型絆創膏、粘着包帯、粘着ドレッシングをして利用できるものである。

#### 【0012】

本発明に用いる基材シートとしては、ポリエーテルウレタンやポリエステルウレタンなどのウレタン系ポリマー、ポリエーテルポリアミドブロックポリマーなどのアミド系ポリマー、ポリアクリレートなどのアクリル系ポリマー、ポリエチレンやポリプロピレン、エチレン／酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン系ポリマー、ポリエーテルポリエステルなどのポリエステル系ポリマーなどの材料から得ることができる。また、これらの基材シートは皮膚面への貼付時にムレや白化などを生じないようにするために、不織布などの布帛や、水蒸気透過性を有する材質のポリマーから選択することが好ましく、例えばウレタン系やアミド系のシートを用いることが好適である。なお、基材シートは上記材料のうちの何れか一種からなるものであってもよいし、任意の材料からなるシートを複数枚積層した積層シートであってもよい。

#### 【0013】

上記基材シートは皮膚面に貼付した際に、違和感を生じないようにするために、その厚みを10～100 $\mu\text{m}$ 、好ましくは20～40 $\mu\text{m}$ 程度にすることがよい。また、皮膚面に貼付した際の皮膚追従性を良好にするためには、引張強度を100～900 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、100%モジュラスを10～100 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度に調整することが好ましい。この範囲に調整した基材シートを用いると、関

節部位のような動きの大きい皮膚面に貼付した際に効果的である。

【0014】

上記基材シートは無孔性シートだけでなく、水蒸気透過性であって非透水性である多孔性シートを用いることも、貼付中のムレの防止の点から効果的である。このようなフィルムの場合には、材質には特に制限はされず、公知の多孔化技術を施すことによって簡単に得ることができる。無孔性シートの場合にはシート厚が大きくなるほど水蒸気透過性は低下する傾向が顕著に現れるが、多孔性シートの場合には厚みに比例して水蒸気透過性の低下が顕著に現れないので有用である。

【0015】

本発明の皮膚貼付用粘着シートは、救急絆創膏や大型絆創膏、ドレッシング材に好適に用いることができるが、その用途に応じて、例えば厚みが比較的大きいとされる絆創膏（厚みは通常、100 $\mu$ m程度）には多孔性シートを用いることが好適である。多孔性シートに好適な基材シートとしては、ポリオレフィン系樹脂からなる多孔質プラスチックシートが好適であり、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの樹脂を用いることができる。特に、線状低密度ポリエチレン樹脂を使用することが、生産性や加工性の点から好ましいものである。線状低密度ポリエチレン樹脂とは、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であり、 $\alpha$ -オレフィンとしては、ブテンやヘキセン、オクテンなどが挙げられる。

【0016】

一方、本発明における粘着剤層は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル40～80重量%、アルコキシ基含有エチレン性不飽和単量体10～60重量%、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体1～10重量%を含む単量体混合物を共重合して得られるアクリル系共重合体を主体とし、これに室温でペースト状もしくは液状のカルボン酸エステルを必須成分として含有させたものであり、化学的架橋処理などの架橋処理を施すことによって、アクリル系共重合体のゲル分率を20～60重量%に調整したものである。

【0017】

上記アクリル系共重合体を得るために用いる（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、粘着剤層に粘着性、皮膚接着性を付与する成分であり、特にアルキル基の炭素数が6以上、特に6～18の長鎖アルキルエステルを用いると効果的である。また、（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、ゴム系粘着剤と比較して不純物の混入が少なく、皮膚に対する刺激性が比較的少なく、しかも長期間の使用によっても粘着性の低下が起こりにくいという利点も有するものである。

## 【0018】

このような（メタ）アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、アクリル酸もしくはメタクリル酸のブチルエステル、プロピルエステル、オクチルエステル、ノニルエステル、デシルエステル、ドデシルエステル、ラウリルエステルなどを一種もしくは二種以上併用して用いることができる。なお、これらのアルキルエステル鎖は直鎖であっても、分岐鎖であってもよいことは云うまでもない。

## 【0019】

上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、後述する不飽和単量体と共重合することによって粘着性の共重合体を形成するが、本発明においては40～80重量%、好ましくは50～75重量%の範囲で共重合することが望ましい。（メタ）アクリル酸アルキルエステルの共重合量が40重量%に満たない場合には、得られた共重合体に十分な皮膚接着性が付与されず、また、80重量%を超える量の共重合量では凝集力の低下が見られ、皮膚面からの剥離除去時に糊残り現象を生じることがある。

## 【0020】

上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルと共重合するアルコキシ基含有エチレン性不飽和単量体は、得られる共重合体に水蒸気透過性を付与する成分である。従って、共重合体中10～60重量%、好ましくは20～50重量%の範囲で共重合することが望ましい。このような不飽和単量体としては、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、ブトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレートなどの炭素数が1～4のアルコキシ基を有するアルコキシアルキルアクリレートを用いることが好まし



い。

#### 【0021】

また、本発明では上記アルコキシ基含有不飽和単量体と共に、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体を1～10重量%共重合する。カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体を共重合することによって、得られる共重合体の凝集力が向上するので、粘着剤を調製する上では重要な単量体となる。しかしながら、該単量体は多量に共重合すると内部凝集力の向上は期待できるが、皮膚刺激性が次第に強くなる。従って、本発明では該単量体を共重合する場合、1～10重量%、好ましくは3～7重量%程度の共重合比率とするのである。このような単量体の代表例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸などが挙げられる。これらのうち、共重合性や取扱性などの点で好ましい単量体としては、アクリル酸やメタクリル酸が挙げられる。

#### 【0022】

なお、本発明の粘着剤中に含有させる共重合体としては、上記各単量体の共重合体を用いることができるが、親水性の付与などの各種改質を行うための改質用単量体として、スチレンや酢酸ビニル、N-ビニル-2-ピロリドンなどの単量体を必要に応じて適宜共重合してもよいものである。

#### 【0023】

本発明の皮膚貼付用粘着シートにおける上記共重合体は、ガラス転移温度が250°K以下とすることが好ましい。つまり、ガラス転移温度を250°K以下にすることによって、粘着シートとして重要な皮膚接着力を充分に発現するようになるのである。

#### 【0024】

また、共重合体の重量平均分子量を100万以下、好ましくは50万～90万程度に調整することが好ましい。つまり、本発明の皮膚貼付用粘着シートは、まず、ゲル分率を20～60重量%となるようにアクリル系共重合体を架橋処理し、さらにγ線などの電離性放射線を照射してゲル分率を30～80重量%となるように、内部架橋反応を起こさせるので、重量平均分子量が大きすぎると、粘着

剤層の架橋後の内部凝集力が高まり過ぎて、皮膚接着力不足となる恐れがある。従って、本発明では架橋処理後のゲル分率の値や電離性放射線照射後の凝集力の上昇を見込んで、共重合して得られたアクリル系共重合体の凝集力は低めに設定しておくことが好ましく、その指標が重量平均分子量 1 0 0 万以下なのである。

## 【 0 0 2 5 】

さらに、上記アクリル系共重合体と共に粘着剤層中に含有させるカルボン酸エステルは、室温（2 5℃）でペースト状もしくは液状を呈するものであり、粘着剤の低変形領域でのモジュラスを低下させ、皮膚面に対する良好な接着性を保ち、かつ剥離時に角質損傷が少なく、痛みも小さいという特性を付与するものである。なお、室温下で固形状のものでは、アクリル系共重合体と混合した場合、均一に分散や相溶しにくくなり、粘着特性にバラツキを生じる恐れがあるので好ましくない。

## 【 0 0 2 6 】

このようなカルボン酸エステルとしては、アクリル系共重合体に対して親和性や相溶性を示すものであって、具体的には、ミリスチン酸エチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、イソステアリン酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、フタル酸ジエチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、オレイン酸オクチルドデシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、2-エチルヘキサン酸デシル、2-エチルヘキサン酸イソセチル、2-エチルヘキサン酸ステアリル、コハク酸ジオクチルなどの一価アルコールを用いたカルボン酸エステル、ジカプリン酸プロピレングリコール、ジカプリン酸プロピレングリコール、ジイソステアリン酸プロピレングリコール、モノカプリル酸グリセリル、トリカプリル酸グリセリル、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル、トリカプリン酸グリセリル、トリラウリン酸グリセリル、トリイソステアリン酸グリセリル、トリオレイン酸グリセリル、トリ2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパンなどの二価以上の多価アルコールを用いたカルボン酸エステルを用いることができる。

## 【 0 0 2 7 】

これらのカルボン酸エステルのうち、酸化劣化が少ないものとして、脂肪酸中

に不飽和結合を有さない飽和脂肪酸とグリセリンとのエステルを用いることが、品質の安定性の点から好ましいものである。特に、カプリル酸やカプリン酸、2-エチルヘキサン酸のトリグリセリンエステルを用いることが好適である。

## 【0028】

上記カルボン酸エステルは、その一種もしくは二種以上を併用して前記アクリル系共重合体と共に配合して粘着剤層を形成する成分とするが、その配合量は、アクリル系共重合体100重量部に対して20～120重量部、好ましくは30～100重量部の範囲に調整する。カルボン酸エステルの配合量が少なすぎると、皮膚面に本発明の皮膚貼付用粘着シートの粘着剤層を貼着した場合、皮膚面からの発汗を十分に粘着剤層が吸収できず、皮膚接着性の低下を招く恐れがある。また、カルボン酸エステルの配合量が多すぎると、粘着剤層が可塑化されすぎて皮膚接着力が大きく低下する場合がある。

## 【0029】

本発明の皮膚貼付用粘着シートにおける粘着剤層にはアクリル系共重合体および上記カルボン酸エステルを必須成分として含有させるが、本発明の目的を逸脱しない範囲で、必要に応じて自体公知の可塑剤や軟化剤、充填剤、粘着付与剤、抗菌剤、殺菌剤などの各種添加剤を適宜配合してもよい。

## 【0030】

本発明における粘着剤層はカルボン酸エステルの保持性を向上させ、しかも皮膚接着力と内部凝集力のバランスをとるために、アクリル系共重合体に架橋処理を施してアクリル系共重合体のゲル分率（溶剤不溶分率）を20～60重量%、好ましくは25～50重量%の範囲に調整することが重要である。ゲル分率が20重量%に満たない場合には、粘着剤層の内部凝集力が充分ではなく、貼付する皮膚面に糊残り現象を生じたり、粘着シートの側面から粘着剤が食み出して汚染することがある。一方、ゲル分率が60重量%を超えると粘着剤層の内部凝集力は向上するものの、粘着剤層が硬くなりすぎ、後述するようにさらに電離性放射線を照射してゲル分を増大させた場合に皮膚接着力の低下を起し、貼付中に端末剥がれ現象や脱落現象を起こす可能性が高まるのである。

## 【0031】

架橋処理としては、カルボン酸エステルを確実に保持するために、アクリル系共重合体の分子間に適度な自由空間を確保するように、有機過酸化物やイソシアネート化合物、エポキシ系化合物、金属キレート化合物などの有機化合物を用いた分子間架橋剤を用いた化学架橋処理を行うことが好ましい。具体的には、過酸化ベンゾイルなどの有機過酸化物、トリレンジイソシアネート、ヘキサモチレンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物、グリセリントリグリシジルエーテル、トリグリシジリイソシアヌレートなどのエポキシ系化合物、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレートなどの金属キレート化合物が挙げられる。これらのうち、架橋反応性や取扱容易性の点から、イソシアネート化合物や金属キレート化合物を用いることが好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

本発明の皮膚貼付用粘着シートは、前記基材シートの片面に上記粘着剤層を形成してなるものであるが、この粘着シートにさらに電離性放射線を照射して物理的架橋を施す。つまり、前記したように粘着剤層を構成するアクリル系共重合体を外部架橋剤によって分子間架橋し、適度な自由空間を保持しながら緩く化学的架橋することによって、カルボン酸エステルを多量に、かつ確実に保持させる。次いで、電離性放射線によってアクリル系共重合体のポリマー分子同士を直接結合させるように物理的架橋を施すことによって、粘着剤層に皮膚接着力と内部凝集力のバランスを取りながら、皮膚刺激性も発現しない粘着特性を付与することができるのである。

## 【 0 0 3 3 】

本発明では、このように電離性放射線を照射することによって、上記効果を発揮させる目的で、粘着剤層中のアクリル系共重合体のゲル分率を大きくし、30～80重量%のゲル分率となるように調整するのである。

## 【 0 0 3 4 】

本発明では用いる電離性放射線としては、一般的な放射線として、 $\gamma$ 線や電子線、X線などを用いることができ、これらのうち安全性や取扱性の点から、 $\gamma$ 線や電子線を用いることが好ましい。

## 【 0 0 3 5 】

照射線量としては20～50 kGy、好ましくは25～35 kGyとする。なお、本発明においては電離性放射線を照射することによって、粘着剤層に架橋処理を施すと共に、所謂滅菌処理も施すことができるので、本発明のような皮膚貼付用途においては極めて好都合である。

## 【 0 0 3 6 】

上記粘着剤層の厚みは、10～60  $\mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。厚みが10  $\mu\text{m}$ に満たない場合には、皮膚に貼付する際に十分な皮膚接着性を発揮できない場合があり、また、60  $\mu\text{m}$ を超えた厚みでは、粘着シート全体として十分な水蒸気透過性を得ることができず、長期間の貼付で皮膚刺激性を発現する場合がある。

## 【 0 0 3 7 】

本発明の皮膚貼付用粘着シートは上記のような構成からなり、水蒸気透過性を有することが好ましいが、粘着シート全体としての透湿度は少なくとも300 g /  $\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot 40^\circ\text{C} \cdot 30\% \text{ R. H.}$ 、好ましくは300～2000 g /  $\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot 40^\circ\text{C} \cdot 30\% \text{ R. H.}$ の範囲に設定する。人の皮膚面に貼付した場合、個人差や貼付部位によっても異なるが、最低限300 g /  $\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot 40^\circ\text{C} \cdot 30\% \text{ R. H.}$ の透湿度を有するようにしないと、発汗量が多い部位などに貼付した場合には、十分な透湿性を発揮できずムレの原因となってしまう。

## 【 0 0 3 8 】

また、本発明の粘着シートには、通常、粘着剤層の露出表面には、表面にシリコーン処理などの剥離処理を施した剥離シートを仮着しておくことが一般的である。

## 【 0 0 3 9 】

## 【発明の効果】

本発明の皮膚貼付用粘着シートは、以上のような構成からなるので、皮膚に対して刺激性が少なく、特に長期間の貼付に対して有用である。また、粘着剤層を構成するアクリル系共重合体のゲル分率を外部架橋剤による化学的架橋と電離性

放射線による物理的架橋によって特定の範囲に調整しているので、皮膚面への貼付中の端末剥がれや剥離時の糊残り現象を生じず、優れた皮膚接着性と共に凝集性を有するものである。

## 【 0 0 4 0 】

## 【実施例】

以下に本発明の実施例を示し、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲内で種々の応用が可能である。なお、以下の文中で「部」とあるのは「重量部」を意味し、「%」とあるのは「重量%」を意味する。

## 【 0 0 4 1 】

## 実施例 1

アクリル酸イソノニル 6 5 部、アクリル酸 2 - メトキシエチル 3 0 部、アクリル酸 5 部からなる単量体混合物を、トルエン 8 0 部に均一に溶解混合し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0 . 3 部を添加して共重合反応を行った。(共重合体の  $T_g$  2 1 4 ° K)

## 【 0 0 4 2 】

得られたアクリル系共重合体 1 0 0 部に対して、カプリル酸トリグリセリル 6 0 部、架橋剤としての三官能性イソシアネート化合物(商品名コロネート H L、日本ポリウレタン社製) 0 . 1 部をトルエン中にて配合して均一な粘着剤溶液を作製した。

## 【 0 0 4 3 】

次に、この溶液を剥離処理を施した剥離シートの剥離処理面に、乾燥後の厚みが 3 0  $\mu$  m となるように塗布し、1 1 0 ° C で 3 分間乾燥して粘着剤層を作製した。次いで、作製した粘着剤層をポリエーテル系ポリウレタンフィルム(厚み 2 5  $\mu$  m) の片面に転写して貼り合わせ、6 0 ° C で 7 2 時間熟成した。

## 【 0 0 4 4 】

さらに、熟成終了後、2 5 k G y の  $\gamma$  線を粘着剤層に照射して、本発明の皮膚貼付用粘着シートを得た。

## 【 0 0 4 5 】

## 実施例 2

実施例 1 において、カプリル酸トリグリシジルをカプリン酸トリグリシジルに代えた以外は、実施例 1 と同様にして本発明の皮膚貼付用粘着シートを得た。

【0046】

## 実施例 3

実施例 1 において、架橋剤としての三官能性イソシアネート化合物を、金属キレートとしてのエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレートに代えた以外は、実施例 1 と同様にして本発明の皮膚貼付用粘着シートを得た。

【0047】

## 比較例 1

実施例 1 において、剥離シート上に形成した粘着剤層をポリエーテル系ポリウレタンフィルムの片面に転写して貼り合わせた後の熟成は行わなかった以外は、実施例 1 と同様にして皮膚貼付用粘着シートを得た。

【0048】

## 比較例 2

実施例 1 において、架橋剤としての三官能性イソシアネート化合物の配合量を 0.1 部から 0.3 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして皮膚貼付用粘着シートを得た。

【0049】

## 比較例 3

実施例 1 において、カプリル酸トリグリセリルの配合量を 60 部から 15 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして皮膚貼付用粘着シートを得た。

【0050】

## 比較例 4

実施例 1 において、カプリル酸トリグリセリルの配合量を 60 部から 140 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして皮膚貼付用粘着シートを得た。

【0051】

## 比較例 5

実施例 1 において、カプリル酸トリグリセリルを配合しなかった以外は、実施

例 1 と同様にして皮膚貼付用粘着シートを得た。

【0052】

比較例 6

実施例 1 において、三官能性イソシアネート化合物を配合しなかった以外は、実施例 1 と同様にして皮膚貼付用粘着シートを得た。

【0053】

比較例 7

実施例 1 において、剥離シート上に形成した粘着剤層をポリエーテル系ポリウレタンフィルムの片面に転写して貼り合わせた後の熟成および  $\gamma$  線照射を行わなかった以外は、実施例 1 と同様にして皮膚貼付用粘着シートを得た。

【0054】

上記各実施例および比較例にて得られた皮膚貼付用粘着シートについて、以下の試験を行い、その結果を表 1 に示した。

【0055】

<ゲル分率>

各皮膚貼付用粘着シートから約 0.2 g の粘着剤を採取し、重量 ( $W_1$ ) を精秤した。次いで、精秤した粘着剤をトルエン 50 g 中にて常温で 7 日間抽出し、その残渣 (トルエン不溶分) をポリテトラフルオロエチレン製多孔質膜 (平均孔径 0.2  $\mu$ m、日東電工社製、NTF 膜) にて濾別、乾燥して乾燥後の重量 ( $W_2$ ) を精秤した。そして、ゲル分率を以下の式にて算出した。

【0056】

【数 1】

$$\text{ゲル分率 (\%)} = [W_2 / (W_1 \times A / B)] \times 100$$

A : (アクリル系共重合体 + 架橋剤) の配合量 (g)

B : (アクリル系共重合体 + 架橋剤 + カルボン酸エステル) の配合量 (g)

【0057】

<皮膚接着性>



各皮膚貼付用粘着シートをボランティアの背中に貼付し、24時間経過後の皮膚接着状態を目視にて判定した。判定基準は以下の通りである。

○：全く剥がれていない。

×：端末剥がれを生じているか、脱落している。

【0058】

<皮膚刺激性>

上記皮膚接着性試験において24時間貼付したのち、皮膚貼付用粘着シートをボランティアの背中から剥離除去する際の痛みによって、皮膚刺激性を判定した。判定基準は以下の通りである。

○：剥がす際に全く痛みがないか、僅かに痛みはあっても苦痛を感じない。

×：苦痛を感じる程度の痛みがある。

【0059】

<内部凝集性>

上記皮膚接着性試験中、および試験終了後に背中から剥離除去する際の粘着剤層および皮膚面の状態を目視にて観察して、粘着剤層の内部凝集性を判定した。判定基準は以下の通りである。

○：試験中に皮膚貼付用粘着シートの側面から粘着剤層が食み出す、試験中に貼付位置がずれる、剥離時に皮膚面に粘着剤が残留する、の何れの現象も生じない。

×：試験中に皮膚貼付用粘着シートの側面から粘着剤層が食み出す、試験中に貼付位置がずれる、剥離時に皮膚面に粘着剤が残留する、の何れかの現象が起こる。

【0060】

【表 1】

	ゲル分率 (%)		皮膚 接着性	皮膚 刺激性	内部 凝集性
	$\gamma$ 線照射前	$\gamma$ 線照射後			
実施例 1	4 0	5 6	○	○	○
実施例 2	3 1	4 8	○	○	○
実施例 3	2 5	4 6	○	○	○
比較例 1	0	4 0	○	×	○
比較例 2	6 7	8 3	×	○	○
比較例 3	4 8	6 2	○	×	○
比較例 4	4 2	5 8	×	○	○
比較例 5	5 0	6 4	○	×	○
比較例 6	0	1 2	○	×	×
比較例 7	0	—	○	×	×

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 医療衛生分野で外用用途に使用され、救急絆創膏や大型絆創膏、粘着包帯、ドレッシング材などとして好適に使用することができ皮膚貼付用粘着シートを提供する。

【解決手段】 基材シートの片面に粘着剤層が設けられており、粘着剤層は（メタ）アクリル酸アルキルエステル 40～80 重量%、アルコキシ基含有エチレン性不飽和単量体 10～60 重量%、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体 1～10 重量%を含む単量体混合物を共重合して得られるアクリル系共重合体 100 重量部に、室温で液状またはペースト状のカルボン酸エステル 20～120 重量部を配合すると共に、アクリル系共重合体を化学的架橋して 20～60 重量%のゲル分率を有するように調整する。さらに、この粘着シートに電離性放射線を照射することによって 30～80 重量%となるようにゲル分率を増大させることで、皮膚に対する刺激性が少なく、接着力と凝集力のバランスを調整することができる。

【選択図】

なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003964]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

氏 名 日東電工株式会社